

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001022

International filing date: 26 January 2005 (26.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-024168
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

28. 1. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日
Date of Application:

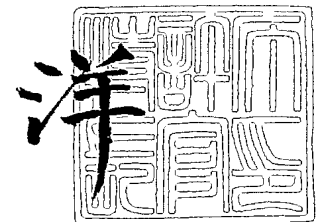
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 4 1 6 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 4 1 6 8]

出 願 人 株 式 会 社 カ ネ カ
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 B040016
【提出日】 平成16年 1月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 65/28
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 - 8
 【氏名】 尾高 英年
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 - 8
 【氏名】 岩切 浩
【特許出願人】
 【識別番号】 0000000941
 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
 【代表者】 武田 正利
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005027
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

触媒の存在下、少なくとも 2 個の活性水素基を有する第一のイニシエータと 1 個の活性水素基を有する第二のイニシエータを用いてアルキレンオキシドを反応させ、少なくとも 2 個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体と 1 個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を製造する方法。

【請求項 2】

第二のオキシアルキレン重合体の GPC（ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー）ピークトップ分子量が、第一のオキシアルキレン重合体の GPC ピークトップ分子量の 0.6 倍以下とする請求項 1 に記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。

【請求項 3】

第一と第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体の粘度が、第一のオキシアルキレン重合体の粘度の 3/4 以下とすることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。

【請求項 4】

第一のオキシアルキレン重合体 100 重量部に対して、第二のオキシアルキレン重合体が 300 重量部以下共存させることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。

【請求項 5】

第一のイニシエータにアルキレンオキシドを反応させた後、第二のイニシエータを加え、さらにアルキレンオキシドを反応させることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の製造方法において、第二のイニシエータを加えた後の第二のイニシエータに対するモル量当たりのアルキレンオキシド供給量が、第二のイニシエータを加える前の第一のイニシエータに対するモル量当たりのアルキレンオキシド供給量の 0.6 倍以下であることを特徴とするオキシアルキレン重合体の製造方法。

【請求項 7】

触媒存在下、第一のイニシエータと第二のイニシエータを共存させてからアルキレンオキシドを反応させることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。

【請求項 8】

式 1 で表される第二のイニシエータを用いることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。



（式中、 R^1 は不飽和基を有しない、炭素、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する 1 価の有機基）

【請求項 9】

触媒が複合金属シアン化物錯体触媒である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】オキシアルキレン重合体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、オキシアルキレン重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

イニシエータにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを開環反応させて得られるオキシアルキレン重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持していることから、シーリング材、接着剤等の原料として広く用いられている。シーリング材、接着剤等への利用例としては、(特許文献1) および(特許文献2)に記載された末端に加水分解性珪素基を有する湿分硬化性の化合物が挙げられる。

【0003】

末端に加水分解性珪素基を有するオキシアルキレン重合体は、一般にその分子量が大きい程、硬化物の柔軟性は増すが化合物の粘度は高いものとなり、作業性が著しく悪くなる。また、そのような化合物の分子量が小さいと粘度は低くなるが、硬化物は柔軟性に劣ったものとなる。これまで、硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とするためには各種の可塑剤が用いられてきた。

【0004】

そのような可塑剤としては、芳香族カルボン酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル類、グリコールエステル類、リン酸エステル類、エポキシ可塑剤、塩素化パラフィン等が使用されている。しかしながら、これらの可塑剤は移行性があるためシーリング材等を使用した場合シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼすという欠点がある。

【0005】

この問題を解決する方法として、可塑剤の代わりに、直鎖状分子鎖の一方の末端が有機基で封鎖されかつ他方の末端が加水分解性珪素基を有するオキシアルキレン重合体を用いる方法(特許文献3)、高分子量でかつ1分子あたりの加水分解性珪素基含有量が多いオキシアルキレン重合体に、低分子量でかつ1分子あたりの加水分解性珪素基含有量が少ないオキシアルキレン重合体を合わせ用いる方法(特許文献4)、高分子量でかつ末端基あたりの加水分解性珪素基含有率が50%以上のオキシアルキレン重合体に、末端基あたりの加水分解性珪素基含有率が50%未満のオキシアルキレン重合体を合わせ用いる方法(特許文献5)等が提案されている。

【0006】

可塑剤の代わりに使用されるこれら1分子あたりの加水分解性珪素基含有量が少ないオキシアルキレン重合体は、アルカリ金属触媒、金属ポルフィリン触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、P=N結合を有する化合物触媒などの触媒存在下で重合された水酸基などの活性水素基を末端に有するオキシアルキレン重合体から合成される。中でも、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてオキシアルキレン重合体を製造する場合、特にプロピレンオキシドをアルキレンオキシドとして用いる場合、重合中に副生する不飽和モノオールが少ないためにアルカリ金属触媒では得ることが出来ない高分子量で単分散なオキシアルキレン重合体を得られ、好んで用いられる。

【0007】

しかしながら、これまで、可塑剤の代わりに使用される1分子あたりの加水分解性珪素基含有量が少ないオキシアルキレン重合体は、1分子あたりの加水分解性珪素基含有量が多いオキシアルキレン重合体とは別に重合し、水酸基などの活性水素基を加水分解性珪素基に変換して製造されていた。その後、可塑剤の代わりとして、比較的高分子量で1分子あたりの加水分解性珪素基含有量が多いオキシアルキレン重合体へ添加されて使用されていた。すなわち、比較的高分子量で1分子あたりの加水分解性珪素基含有量が多いオキシアルキレン重合体と可塑剤の代わりに使用される1分子あたりの加水分解性珪素基含有量が少ない加水分解性珪素基を有するオキシアルキレン重合体を別々に製造しており、製造

方法が煩雑であった。

【特許文献1】特開平3-72527号公報

【特許文献2】特開平3-47825号公報

【特許文献3】特開平4-57850号公報

【特許文献4】特開平5-59267号公報

【特許文献5】特開平9-95609号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とし、シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼさない加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の原料となる活性水素基を有するオキシアルキレン重合体の効率的な製造方法について検討した結果、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち、本発明は、

触媒の存在下、少なくとも2個の活性水素基を有する第一のイニシエータと1個の活性水素基を有する第二のイニシエータを用いてアルキレンオキシドを反応させ、少なくとも2個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体と1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を製造する方法である。

【発明の効果】

【0010】

硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とし、シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼさない加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の原料となる活性水素基を有するオキシアルキレン重合体を効率的に製造できるとの効果をも有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のオキシアルキレン重合体は、アルカリ金属触媒、金属ポルフィリン触媒（特開昭61-197631、61-197631等の公報参照）、複合金属シアン化物錯体触媒（USP3278457, USP3278458, USP3278459, USP3427256, USP4055188, USP4721818等の各公報参照）、P=N結合を有する化合物触媒（特開平11-106500、特開平10-36499、特開平11-302371等の各公報参照）などの触媒存在下、少なくとも1個の水酸基を有するヒドロキシ化合物などのイニシエータにアルキレンオキシドなどを重合させて製造することができる。これら触媒の中でも高分子量で着色のないオキシアルキレン重合体を得られる複合金属シアン化物錯体触媒やP=N結合を有する化合物触媒を用いることが好ましく、特に、複合金属シアン化物錯体触媒が好ましい。

【0012】

複合金属シアン化物錯体触媒としては、 $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ 、 $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ 、 $Fe[Fe(CN)_6]$ 、 $Fe[Co(CN)_6]$ などが挙げられる。より好ましくは $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ （すなわち、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体）を触媒骨格として、有機配位子が配位した構造を有するものが好ましい。

【0013】

このような触媒は、例えば水中でハロゲン化金属塩とアルカリ金属シアノメタレートとを反応させて得られる反応生成物に有機配位子を配位させて製造できる。ハロゲン化金属塩の金属としては、 $Zn(II)$ 又は $Fe(II)$ が好ましく、 $Zn(II)$ が特に好ましい。ハロゲン化金属塩としては特に塩化亜鉛が好ましい。アルカリ金属シアノメタレートのシアノメタレート構成する金属としては、 $Co(III)$ 又は $Fe(III)$ が好ましく、 $Co(III)$ が特に好ましい。アルカリ金属シアノメタレートとしては、カリウムヘキサシアノコバルテートが好ましい。有機配位子としては、アルコール及び／又は

エーテルが好ましい。tert-ブチルアルコール、下記式4で表される化合物、エタノール、sec-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール及びイソプロピルアルコールなどのアルコール、並びに、エチレングリコールジメチルエーテル（以下、グライム）、ジグライム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）、トリグライム（トリエチレングリコールジメチルエーテル）、ジオキサン、及びMnが150～5000のポリエーテルなどのエーテルから選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

なかでもtert-ブチルアルコール、下記式4で表される化合物、及びグライムから選ばれる1種又は2種以上が特に好ましい。

$R^4-C(CH_3)_2(OR^5)_nOH$ ・・・式4

（式中、 R^4 はメチル基又はエチル基、 R^5 はエチレン基又は該エチレン基の水素原子がメチル基又はエチル基で置換された基、nは1、2又は3である。）

式4で表される化合物としては、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-tert-ペンチルエーテル、プロピレングリコールモノ-tert-ペンチルエーテルが好ましく、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルが特に好ましい。

複合金属シアン化物錯体触媒は、ハロゲン化金属塩とアルカリ金属シアノメタレートとを反応させて得られる触媒骨格を、有機配位子中で攪拌し熟成させ、ついで公知の方法により、濾別、洗浄、乾燥させることで製造できる。

【0014】

イニシエータとしては、活性水素含有化合物が使用でき、下記の化合物が挙げられる。メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノールなどの一価の1級、2級、3級アルコール。アリルアルコール、メタリルアルコール、プロペニルアルコールなどの1価の不飽和基含有アルコール類。及び、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオールなどのモノアリルエーテル化体、モノビニルエーテル化体などの1価の不飽和基含有アルコール類、及びモノアルキルエーテル化体などの1価の飽和アルコール類。エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グルコース、ソルビトール、シュクロース、メチルグリコシドなどの多価アルコール類。モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類。ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、ハイドロキノンなどのフェノール化合物。エチレンジアミン、ジエレントリアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族アミン類。または前記既出のイニシエータにアルキレンオキシドを反応させて得られる目的物であるオキシアルキレン重合体より低分子量のオキシアルキレン重合体。

【0015】

上記イニシエータは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。但し、第一のオキシアルキレン重合体を重合する際に使用する第一のイニシエータは、少なくとも2個の活性水素基を主に含有する化合物であることが好ましい。第一のオキシアルキレン重合体は加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体へ変換した後、湿分等により硬化し、ゴム状弾性体となる成分であり、その目的から少なくとも2個の活性水素基を主に含有する化合物であることが好ましい。

【0016】

一方、第二のオキシアルキレン重合体を重合する際に使用する第二のイニシエータは、1個の活性水素基を主に含有する化合物であることが好ましい。第二のオキシアルキレン

重合体は、オキシアルキレン重合体の粘度を低下させる目的で共存させるため、分子量が比較的小さい。このため2個以上の活性水素基を含有する化合物を多く含むと、第一と第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体からなる加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体硬化物の柔軟性が低下し、硬く脆い硬化物となってしまう。1個の活性水素基を主に含有する化合物をイニシエータとして重合したオキシアルキレン重合体を原料とする場合には、加水分解性珪素基導入後に湿分等により硬化した後も加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体硬化物の柔軟性を低下させないため、第二のオキシアルキレン重合体を重合する際に使用する第二のイニシエータは、1個の活性水素基を主に含有する化合物であることが好ましく、式1で表されるイニシエータを用いることが特に好ましい。

【0017】

(式中、 R^1 は不飽和基を有しない、炭素、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する1価の有機基である。)

また、第二のオキシアルキレン重合体の第二のイニシエータ量は、第一のオキシアルキレン重合体の第一のイニシエータ量に対してモル比で5以下であり、5より多い場合は、得られたオキシプロピレン重合体に加水分解性珪素基を導入した重合体の硬化性が著しく悪くなり、場合によっては硬化しない虞がある。そのモル比は3以下であることが好ましく、2以下であることが特に好ましい。

【0018】

アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、エピクロルヒドリン、エピプロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシレングリシジルエーテル、トリフルオロプロピレンオキシドなどが挙げられる。これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよい。これらのうち、プロピレンオキシドが好ましい。

【0019】

第一のオキシアルキレン重合体の数平均分子量は活性水素基当りで4,000以上とするのが良く、4,000より低い場合は加水分解性珪素基を導入したオキシアルキレン重合体の硬化物の伸びが低くなる虞がある。数平均分子量は5,000以上がより好ましく、7,000以上が特に好ましい。

【0020】

第二のオキシアルキレン重合体の分子量は、第一のオキシアルキレン重合体のGPC(ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー)ピークトップ分子量の0.6倍以下とするのが好ましく、0.6倍より大きい場合には減粘効果が小さくなる虞がある。同分子量は、0.5倍以下であることがより好ましく、0.4倍以下であることが特に好ましい。一方、第二のオキシアルキレン重合体の分子量が低すぎると、その後の工程で活性水素基を加水分解性珪素基に変換する際に珪素化合物が多量に必要になってコストアップにつながるため、第二のオキシアルキレン重合体の分子量は2000以上が現実的で好ましい。

【0021】

本発明の原料となる少なくとも2個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体と1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を製造する方法としては、第一のオキシアルキレン重合体を第一のイニシエータを用いて重合した後、第二のオキシアルキレン重合体の第二のイニシエータを添加する方法(後添加法)と、第一と第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータを共存させて同時に重合する方法(共開始法)があり、どちらの方法で重合しても良い。

【0022】

後添加法では、第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータを添加する時期とアルキレンオキシドの供給量を変化させることで第一と第二のオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分子量とその比を任意に決めることができ、効果的にオキシアルキレン重合

体の粘度を低減させる方法として適用することができる。

【0023】

第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータは、第一のオキシアルキレン重合体を目標とする分子量付近まで重合した後に添加するのが良い。複合金属シアン化物錯体を用いたアルキレンオキシドの重合ではGPCピークトップ分子量の異なるイニシエータが共存する場合、より低分子量であるイニシエータの重合が優先して進行し、より高分子量であるイニシエータの重合がほとんど進行しない特徴を有する。この傾向は分子量の異なるイニシエータから得られるオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分子量比が、該イニシエータの活性水素基数比付近になるまで続き、その後その比を維持するように各々のイニシエータの分子量が増大する。従って、第一と第二のオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分子量比を任意に決める為には、第一のオキシアルキレン重合体を目標とする分子量付近まで重合した後に第二のオキシアルキレン重合体を添加するのが良い。

【0024】

第二のオキシアルキレン重合体の分子量は、第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータ添加後に供給するアルキレンオキシド量で任意に決めることができる。そのアルキレンオキシド供給量は、第一のオキシアルキレン重合体を重合する際に供給された第一のイニシエータのモル量当たりのアルキレンオキシド供給量の0.6倍以下であり、0.6倍より大きい場合には第二のオキシアルキレン重合体の分子量が大きくなるため粘度低減効果が小さくなる虞がある。同アルキレンオキシド供給量は、0.5倍以下であることが好ましく、0.4倍以下であることが特に好ましい。

【0025】

一方、共開始法では、第一と第二のオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分子量比を任意に決めることができないが、第二のオキシアルキレン重合体を第一のオキシアルキレン重合体と共に重合できるように分子量、その比ともに大きい第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を簡便に得ることができる。このようなオキシアルキレン重合体は分子量が大きい為に粘度低減効果は小さいが、分子末端数が少なくなる為に導入する加水分解性珪素基量が少なくなりコスト的に有利であり、加水分解性珪素基導入後に湿分等により硬化した硬化物の柔軟性も適度に付与できる方法として適用することができる。

【0026】

第二のオキシアルキレン重合体は、第一のオキシアルキレン重合体100重量部に対して300重量部以下共存させることが好ましく、300重量部より大きい場合には加水分解性珪素基を導入した重合体の硬化性が著しく悪くなり、場合によっては硬化しない虞がある。200重量部以下がより好ましく、100重量部以下であることが特に好ましい。しかし、あまりに少なすぎると、期待される粘度低減効果が得られなくなるので、3重量部以上が好ましく、より好ましくは5重量部以上、特に好ましくは10重量部以上である。最も好ましくは20重量部以上である。

【0027】

加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体は、本発明の製造方法で得られる活性水素基を含有したオキシアルキレン重合体に適当な方法で加水分解性珪素基を導入することによって得られる。

【0028】

例えば以下の方法(A)～(D)で導入することができる。なお、下記(A)や(D)の方法で加水分解性珪素基を導入する場合、不飽和基含有オキシアルキレン重合体に変換して使用する。但し、この場合1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータとしては、式1で表されるイニシエータを用いる必要がある。

【0029】



(式中、 R^1 は不飽和基を有しない炭素、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する1個の有機基である。)

R^1 に不飽和基を有するイニシエータを用いて第二のオキシアルキレン重合体を重合した場合、第二のオキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基を不飽和基に変換すると、少なくとも2個の不飽和基を有するオキシアルキレン重合体になってしまう。そのため、湿分等で硬化した本発明の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体硬化物の柔軟性が低下し、硬く脆い硬化体になってしまう。

【0030】

従って、下記(A)や(D)の方法で加水分解性珪素基を導入する場合、1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータとして、式1で表されるイニシエータを用いる必要がある。

【0031】

また、(B)や(C)の方法で加水分解性珪素基を導入する方法では、活性水素基とイソシアネート化合物を反応させる際に進行する副反応の為に(A)や(D)の方法で加水分解性珪素基を導入する場合より粘度が上昇しやすい。本発明の原料となる活性水素基を有する第一と第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を用いると、原料となる活性水素基を有するオキシアルキレン重合体の粘度を下げるができるため、加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の粘度を効果的に低減することが出来る。

【0032】

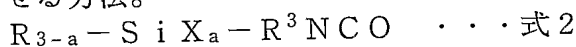
(A) オキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基を不飽和基に変換し、不飽和基含有オキシアルキレン重合体とした後、水素化珪素化合物を反応させる方法。

【0033】

ここで不飽和基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をオキシアルキレン重合体の活性水素基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、またはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖に不飽和基を導入する方法などが挙げられる。

【0034】

(B) オキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基と式2で表される化合物を反応させる方法。

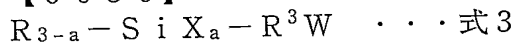


式中Rは炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは加水分解性基、aは1~3。 R^3 は炭素数1~20の置換または非置換の2価の有機基である。

【0035】

(C) オキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基とトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基に変換した後、該イソシアネート基に式3で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。

【0036】



式中R、 R^3 、X、aは前記に同じ、Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基である。

【0037】

(D) オキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基を不飽和基に変換し、その不飽和基とWがメルカプト基である式3で表される珪素化合物を反応させる方法。

【0038】

本発明の活性水素基を有するオキシアルキレン重合体は、弾性シーラントや接着剤の原料として特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤、接着剤として使用しうる。特に表面に塗料を塗布した場合の塗料非汚染性や目地周辺の非汚染性を要求される建築用シーラントの原料に有用である。とりわけ、サイジングボード目地用シーラントや石材目地用シーラントの原料として特に有用である。接着剤として通常の接着剤の他、コンタクト接着剤用原料としても使用できる。更に、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り

用材料、塗料等の原料としても有用である。

【実施例】

【0039】

以下に本発明の実施例に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、水酸基含有オキシアルキレン重合体の場合、数平均分子量を以下のように求める。末端構造を水酸基と不飽和基であると仮定し、水酸基量を J I S K 1 5 5 7 に準拠した方法で、不飽和基量を J I S K 0 0 7 0 に準拠した方法で求め、イニシエータの末端数を考慮して求めた分子量として数平均分子量を定義する。GPC（ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー）ピークトップ分子量（以下、GPCMp）、及び分子量分布（ M_w/M_n ）は GPC 分析装置により溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定したポリスチレン換算の値として求めた。また、前記 GPC ピークトップ分子量と前記数平均分子量の回帰式をあらかじめ求めておき、それを用いて数平均分子量を推定することもできる。なお、粘度は E 型粘度計を用いて 23℃ で測定した。

【0040】

（実施例 1）

＜オキシアルキレン重合体の合成＞

数平均分子量 2,000 のポリオキシプロピレンジオール 50 g を第一のオキシアルキレン重合体のイニシエータとし、複合金属シアン化物錯体触媒存在下、プロピレンオキシド（以下、PO）950 g を反応させて、GPCMp 40,000、粘度 150 Pa・s の第一のオキシアルキレン重合体を得た。これに第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータとしてブタノール 8 g を添加し、PO 315 g を反応させて、GPCMp 4,000 の第二のオキシアルキレン重合体が共存したオキシアルキレン重合体を得た。第一のオキシアルキレン重合体と第二のオキシアルキレン重合体が共存したオキシアルキレン重合体（P-1）の粘度は 72 Pa・s であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とし、シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼさない加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の原料となる活性水素基を有するオキシアルキレン重合体を効率的に製造する

【解決手段】 触媒の存在下、少なくとも 2 個の活性水素基を有する第一のイニシエータと 1 個の活性水素基を有する第二のイニシエータを用いてアルキレンオキシドを反応させ、少なくとも 2 個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体と 1 個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を製造する方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 4 1 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更新月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更新月日 2 0 0 4 年 9 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名 株式会社カネカ